

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-520256

(P2002-520256A)

(43) 公表日 平成14年7月9日(2002.7.9)

(51) Int.Cl.⁵

A 0 1 N 25/08

識別記号

P I

A 0 1 N 25/08

フ-マ1-ト* (参考)

4 H 0 1 1

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2000-558718(P2000-558718)
 (86) (22) 出願日 平成11年7月7日(1999.7.7)
 (85) 翻訳文提出日 平成12年3月7日(2000.3.7)
 (86) 国際出願番号 PCT/ES99/00217
 (87) 国際公開番号 WO00/02448
 (87) 国際公開日 平成12年1月20日(2000.1.20)
 (31) 優先権主張番号 P 9801473
 (32) 優先日 平成10年7月8日(1998.7.8)
 (33) 優先権主張国 スペイン (ES)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, BR, CA, IL, JP, MX, NZ, US, ZA

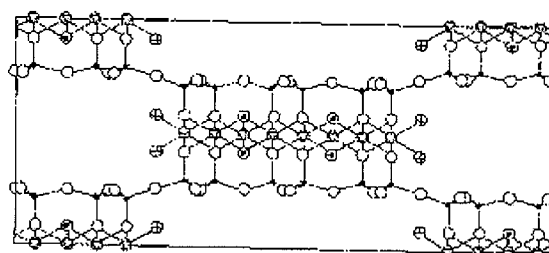
(71) 出願人 コンセホ・スベリオール・デ・インベステイガシオネス・シエンティフィカス
 CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS
 スペイン、エ-28006マドリッド、カリエ・セラノ117番
 (71) 出願人 ウニベルシダッド・ポリテクニカ・デ・バレンシア
 スペイン、エ-46022バレンシア、カミノ・デ・ペラ
 (74) 代理人 弁理士 青山 稔 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セビオライト上に支持された信号化学物質のエミッター、その調製方法および適用

(57) 【要約】

本発明は、支持体と該支持体に吸着された信号化学物質とを含んでなる信号化学物質のエミッターであって、前記支持体がセビオライトであること、および、前記信号化学物質の制御された放出速度特性が得られるように、前記セビオライトと前記信号化学物質との間の保持力が調整されていることを特徴とする信号化学物質のエミッターを提供する。該エミッターの製造方法は、エミッターが信号化学物質の制御された開放速度特性を有するような力で信号化学物質が保持されるように、天然セビオライトの改変を行い、信号化学物質に該セビオライトを結合させることを含んでなる。上記エミッターは農業分野において農作物における昆虫異常発生の制御に特に有用である。



(2)

特表2002-520256

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体と該支持体に吸着された信号化学物質とを含んでなる信号化学物質のエミッターであって、前記支持体がセピオライトであること、および、前記信号化学物質の制御された放出速度特性が得られるように、前記セピオライトと前記信号化学物質との間の保持能力が調整されていることを特徴とする信号化学物質のエミッター。

【請求項2】 前記保持能力が、

(1) 前記セピオライトの改変、および

(2) 前記セピオライトと前記吸着された信号化学物質との間の圧縮度の改変
のうちの1または両方の改変によって調整されていることを特徴とする請求項1
に記載の信号化学物質のエミッター。

【請求項3】 前記セピオライトの改変が、

(1) セピオライトの表面カチオンの改変、および

(2) セピオライトの比表面積の改変、

からなる群から選択される1またはそれ以上の改変であることを特徴とする請求
項2に記載の信号化学物質のエミッター。

【請求項4】 前記セピオライトと前記吸着された信号化学物質との間の圧
縮度の改変が、

(1) 圧縮圧の改変、および

(2) 前記エミッターの表面／重量比の改変、

からなる群から選択される1または両方の改変であることを特徴とする請求項2
に記載の信号化学物質のエミッター。

【請求項5】 前記改変がセピオライトの表面カチオンの改変を含むことを
特徴とする請求項3に記載の信号化学物質のエミッター。

【請求項6】 前記表面カチオンの改変が、族ⅠAおよびⅡAの金属カチオ
ンまたはプロトンによる、表面八面体マグネシウムカチオンの一部または全部の
置換を含むことを特徴とする請求項5に記載の信号化学物質のエミッター。

【請求項7】 マグネシウムカチオンの他のカチオンによる置換レベルが50
～40%であることを特徴とする請求項6に記載の信号化学物質のエミッター。

(3)

特表2002-520256

【請求項 8】 天然セピオライトを酸または塩基で処理することによって前記カチオンの置換が行われることを特徴とする請求項 6 に記載の信号化学物質のエミッター。

【請求項 9】 天然セピオライトを酸で処理することによって前記置換が行われることを特徴とする請求項 8 に記載の信号化学物質のエミッター。

【請求項 10】 天然セピオライトを硫酸で処理することによって前記置換が行われることを特徴とする請求項 9 に記載の信号化学物質のエミッター。

【請求項 11】 天然セピオライトを塩基で処理することによって前記置換が行われることを特徴とする請求項 8 に記載の信号化学物質のエミッター。

【請求項 12】 天然セピオライトを水酸化ナトリウムで処理することによって前記改変が行われることを特徴とする請求項 11 に記載の信号化学物質のエミッター。

【請求項 13】 前記改変がセピオライトの比表面積の改変を含むことを特徴とする請求項 3 に記載の信号化学物質のエミッター。

【請求項 14】 セピオライト支持体が 80 と 600 m^2/g との間の比表面積値を得るように、前記比表面積が改変されていることを特徴とする請求項 13 に記載の信号化学物質のエミッター。

【請求項 15】 前記圧縮度の改変が、セピオライト支持体と信号化学物質との間の圧縮圧の改変を含むことを特徴とする請求項 4 に記載の信号化学物質のエミッター。

【請求項 16】 前記圧縮圧の改変がエミッターの処理中に行われることを特徴とする請求項 15 に記載の信号化学物質のエミッター。

【請求項 17】 前記圧縮度の改変が表面／重量比の改変を含むことを特徴とする請求項 4 に記載の信号化学物質のエミッター。

【請求項 18】 前記表面／重量比の改変がエミッターの処理中に行われることを特徴とする請求項 16 に記載の信号化学物質のエミッター。

【請求項 19】 セピオライト部分における信号化学物質の保持能力が前記信号化学物質の制御された開放速度特性を可能にするように、セピオライトを改変する工程およびセピオライトを信号化学物質と結合させる工程を行うことを特

(4)

特表2002-520256

徴とする請求項1から18のいずれかに記載の信号化学物質エミッターの製造方法。

【請求項20】 前記保持能力が、

(1) 前記セピオライトの改変、および

(2) 前記セピオライトと前記吸着された信号化学物質との間の圧縮度の改変のうち1または両方の改変によって調整されることを特徴とする請求項19に記載の方法。

【請求項21】 前記セピオライトの改変が、

(1) セピオライトの表面カチオンの改変、および

(2) セピオライトの比表面積の改変、

からなる群から選択される1またはそれ以上の改変であることを特徴とする請求項20に記載の方法。

【請求項22】 前記セピオライトと前記吸着された信号化学物質との間の圧縮度の改変が、

(1) 圧縮圧の改変、および

(2) 前記エミッターの表面/重量比の改変、

からなる群から選択される1または両方の改変であることを特徴とする請求項20に記載の方法。

【請求項23】 前記改変がセピオライトの表面カチオンの改変を含むことを特徴とする請求項21に記載の方法。

【請求項24】 前記表面カチオンの改変が、族IAおよびIIAの金属カチオンまたはプロトンによる、表面八面体マグネシウムカチオンの一部または全部の置換を含むことを特徴とする請求項23に記載の方法。

【請求項25】 マグネシウムカチオンの他のカチオンによる置換レベルが0~40%であることを特徴とする請求項24に記載の方法。

【請求項26】 天然セピオライトを酸または塩基で処理することによって前記カチオンの置換が行われることを特徴とする請求項24に記載の方法。

【請求項27】 天然セピオライトを酸で処理することによって前記置換が行われることを特徴とする請求項26に記載の方法。

(5)

特表2002-520256

【請求項28】 天然セピオライトを硫酸で処理することによって前記置換が行われることを特徴とする請求項27に記載の方法。

【請求項29】 天然セピオライトを塩基で処理することによって前記置換が行われることを特徴とする請求項8に記載の方法。

【請求項30】 天然セピオライトを水酸化ナトリウムで処理することによって前記改変が行われることを特徴とする請求項29に記載の方法。

【請求項31】 前記改変がセピオライトの比表面積の改変を含むことを特徴とする請求項21に記載の方法。

【請求項32】 セピオライト支持体が80と600 m^2/g との間の比表面積値を得るように、前記比表面積が改変されることを特徴とする請求項31に記載の方法。

【請求項33】 前記圧縮度の改変が、セピオライト支持体と信号化学物質との間の圧縮圧の改変を含むことを特徴とする請求項22に記載の方法。

【請求項34】 前記圧縮圧の改変がエミッターの処理中に行われることを特徴とする請求項33に記載の方法。

【請求項35】 前記圧縮度の改変が表面／重量比の改変を含むことを特徴とする請求項22に記載の方法。

【請求項36】 前記表面／重量比の改変がエミッターの処理中に行われることを特徴とする請求項34に記載の方法。

【請求項37】 農業における昆虫異常発生の制御のための請求項1から18のいずれかに記載の信号化学物質のエミッターの使用。

【請求項38】 昆虫の個体数制御、昆虫の大量捕獲、昆虫の性別の混同および誘引性殺虫トラップからなる群から選択される1またはそれ以上の技術と、異常発生制御のための請求項37に記載の信号化学物質のエミッターの使用。

【請求項39】 前記エミッターが粉末、顆粒、または集塊から選択される形態で適用される請求項37に記載の信号化学物質のエミッターの使用。

【請求項40】 前記エミッターが手動または機械的装置によって適用される請求項37に記載の信号化学物質のエミッターの使用。

(6)

特表2002-520256

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は農業分野に関し、特に農作物に有害な昆虫の異常発生の制御に関する。

より詳細には、本発明は制御された放出速度を有し、農作物における昆虫の異常発生の制御に有用な、信号化学物質の新規なエミッターおよびその調製方法を提供する。

【0002】

(背景技術)

昆虫の異常発生 (plague) により農作物の収穫高は激的に減少する。殺虫剤は昆虫に対抗するための従来の方法である。しかしながら殺虫剤の使用により以下のような問題が発生する。

- ・人間および高等動物に対して有毒であるため、政府にその使用に対するさらなる制限規制を強要させること。
- ・選択性が欠如しているため、代わりに有益な昆虫または対抗すべき昆虫の自然捕食生物 (natural predators) を駆除してしまうこと。
- ・昆虫による抵抗により、効果を維持するために投与量をますます増加させる必要があること。

【0003】

これら全ての問題は、殺虫剤の製造業者がより良い製品を得るために研究開発に資金をますますつぎこむことを余儀なくするが、問題は存在し続ける。

【0004】

一方、社会は環境重視を要求するが、それと同時に高品質な農業食品を必要とし、環境秩序に基づいた新規な異常発生制御システムの開発を必要とする。

【0005】

昆虫間のコミュニケーションが基本的に、その有機体が自然に放出する特定タイプの物質、いわゆる「信号化学物質 (semiochemical substances)」(または単に semiochemicals) によって行われていることはよく知られている。

(7)

特表2002-520256

【0006】

この信号化学物質の理解とこの信号化学物質が昆虫に伝達する情報の理解が、環境秩序の開発を可能にし、昆虫の行動を制御することができる。

【0007】

上述したように、特定のメッセージを特定種の昆虫に伝達することが可能であり、これが合成信号化学物質の人工的な放出によって特定の応答を引き起こす。従って例えば、そのメッセージが誘引するものであれば、昆虫の応答はエミッターに向けられる。

【0008】

この誘引能力の利点を昆虫の行動に利用して、その制御を可能にする技術が開発されている。以下に最も重要な技術の要約を示す。

- ・制御：その目的は、害虫の異常発生を抑制し、その動向を理解し、誘引性信号化学物質のエミッターが備えられたトラップ (traps) にかかった捕獲総数によってその絶滅を確認することである。
- ・性別の混同：昆虫のレセプタ器官 (receptor organs) を飽和させ、昆虫が同種や逆の性別のメンバーを見つけ出すことを妨げる、多量の信号化学物質の放出によって、昆虫の繁殖を抑制しようとする。
- ・大量捕獲：誘引性信号化学物質を有するトラップによる捕獲によって、昆虫の個体数を有意に減少させようとする。誘引剤の他には、昆虫に対して有毒な物質、不妊剤 (a sexual sterilizer)、食虫性微生物 (an entomopathogenic micro organism) または昆虫がそれに接着して死ぬ単なる接着剤もトラップ中に配置され得る。

【0009】

従来の殺虫剤とは対照的に、信号化学物質の低有毒性、信号化学物質の高特異性（一般的に信号化学物質の作用は単一の種に向けられる）、抵抗が困難であること、および、汚染の影響が存在しないことは顕著な利点を表す。

【0010】

これらの信号化学物質の使用が有効であるためには、継続して昆虫の所望の応答を得ることができる空気中濃度が達成されるように、十分に長い期間制御され

(8)

特表2002-520256

た方法で信号化学物質を放出できる物理的な支持体を有することが必要である。

【0011】

引用された支持体はその使用が有効であるように次の一連の要求に従わなければならない。

- ・信号化学物質の十分な放出速度を提供すること。
- ・長期間の放出が可能であること。
- ・信号化学物質の分解を回避すること。
- ・汚染残留物を生成しないこと。
- ・経済的であり、かつ信号化学物質が容易に適用できること。

【0012】

市場には、ゴム隔膜 (Aldrich Co.,UK;The West Co.,Pennsylvania;Arthur H. Thomas Co.;Maavit Products,Tel Aviv,Israel) 、ポリエチレンパイプ (Shin Etsu Chemical Co.,Tokyo,Japan) 、多孔性プラスチック積層物 (Hercon Lab.Co.,New Jersey,USA) ;毛細状繊維 (Albany International,Massachusetts,USA) 、マイクロカプセル (ICI Agrochemicals,Berks,UK) のような非常に多様な放出支持体が存在するが、これらの放出支持体の中には上述の全ての要求に従うものはない。

【0013】

(発明が解決しようとする技術的課題)

それ故に上記の要求を良好に満たす支持体を有する信号化学物質のエミッターが依然として必要である。正確にはこれが、出願人が科学研究で探求する目的である。このような研究により本発明を達成することができた。

【0014】

(その解決方法)

発明の名称にも記載されているように、本発明は制御された放出速度を有する信号化学物質の新規なエミッター、その調製方法、および農業における昆虫の異常発生の制御への適用に関する。

【0015】

(発明を実施するための最良の形態)

(9)

特表2002-520256

本発明のエミッター (emitters) は、支持体と該支持体に吸着された信号化学物質を含んでなり、上記支持体がセピオライトであること、および、上記信号化学物質の制御された放出速度特性 (emission kinetics) が得られるように、セピオライトと信号化学物質との間の保持能力 (retaining capacity) が調整されていることを特徴とする。

【0016】

天然セピオライトは結晶性マグネシウムシリケートである。結晶性マグネシウムシリケートは構造的には、八面体配位中、 Mg^{2+} カチオンによって結合されたシリカ四面体の薄層 (laminae) で形成されている (図1参照)。薄層は0.5と1.5 μ の間の長さの繊維を形成し、繊維はSi-O-Siブリッジおよびカーボネートによって互いに結合し、約200Åの厚みを有するビーム (beams) を形成する。

【0017】

天然のセピオライトの比表面積は約200~300 m^2/g であり、適切な処理によってSi-O-Siブリッジが破壊され、80と600 m^2/g との間の値に改変され得る。

【0018】

天然セピオライトのチャネルサイズは比較的小さく、その内部に、結晶化由来の水および末端ヒドロキシル基に起因する高い極性を有する。

【0019】

これによると信号化学物質の規則的な分子は、そのサイズおよびその極性の欠如のために、チャネル内に入るのが困難であり、結果としてたいていの場合、表面上、セピオライトに吸着する。

【0020】

セピオライトと信号化学物質との間の保持能力の調整は下記の2つの局面から行われ得る。

1. セピオライトの改変
2. セピオライトと吸着された信号化学物質との間の圧縮度の改変

【0021】

改変の第1グループにおいては以下に示すものが挙げられる：

- ・セピオライトの表面カチオンの改変

(10)

特表2002-520256

・セピオライトの比表面積の改変

【0022】

改変の第2グループにおいては以下に示すものが挙げられる：

・圧縮圧力の改変

・最終的に得られる形態の表面／重量比の改変

【0023】

次にこれらの改変のそれぞれをさらに詳細に分析する。

1. セピオライトの表面カチオンの改変により、吸着中心の数の改変およびセピオライト部分での信号化学物質の保持力の改変が可能になる。この事実の列示された実施例は、見かけ上改変された異なるセピオライトの使用により構成され、そこでは特定割合の表面八面体マグネシウムが、族IAおよび族IIAの一価または二価カチオンまたはプロトンによって置き換えられている。セピオライトの表面カチオンの改変は、酸（例えば硫酸）または塩基（例えば水酸化ナトリウム）による天然セピオライトの処理によって行われ得る。

2. 信号化学物質分子の第一吸着層への固定が第二層および連続層に形成された固定よりもさらに強いことを考慮すれば、セピオライトの比表面積の改変は特に興味深い。セピオライト支持体の吸着表面の増大に伴って、信号化学物質の保持が増大する。比表面積の改変は上記項目1で示された処理と同様の処理によって行われる。比表面積値は80と600m²/gとの間で達成され得る。

3. エミッターの製造中における圧縮圧の改変は放出速度に作用し得る。従ってセピオライトが信号化学物質とともに圧縮される圧力が大きくなるほど、支持体上におけるその保持が増大し、よって放出速度が減少する。一方で低圧下での両物質の圧縮は信号化学物質の放出速度を増大させる。圧縮圧の範囲は好ましくは0.1と20T/cm²との間であり、活性物質の放出の必要性によってその圧力は選択される。

4. 最終的に得られる放出製品の表面／重量比の改変もまた、信号化学物質の放出速度に作用し得る。従って表面／重量比の増加に伴って放出速度が増加し、逆に表面／重量比の減少に伴って放出速度が減少する。

【0024】

(11)

特表2002-520256

上述のように本発明のエミッターの調製に際して、上記の段落で説明した様々な物理-化学変数のうちの1以上の緩やかな改変を行い、セピオライト支持体を、信号化学物質の特性や行われる処理に対する各放出速度特性の特定の必要性に適合させることができる。

【0025】

本発明のエミッターは、凝集、プレス、粉碎による乾燥などのような従来の技術（結合成分は使用されても良いしされなくても良い）によって支持体と信号化学物質とを結合することにより調製され得る。

【0026】

例えばセピオライト材料は、当該粉末材料に、セピオライト+トリメドルア（trimedlure）1gに対してジクロロメタン1~20mlの割合で、信号化学物質トリメドルアのジクロロメタン溶液を添加した後、ジクロロメタンを除去することによって添着され得る。

【0027】

このようにして得られたエミッターは、粉末、湿潤粉末、顆粒、錠剤（pastille）または所望の任意の幾何学的形状を有する集塊の形態で適用され得る。同様に、それらは手動でまたは任意の従来の機械的な装置を使用することによって適用され得る。

【0028】

好ましくは信号化学物質／セピオライトの割合は1と800mgとの間である。セピオライト1gに対する信号化学物質の割合は放出の必要性によって選択される。

【0029】

本発明の信号化学物質のエミッターは中でも、昆虫の個体数の制御技術、大量捕獲、性別の混同（sexual confusion）、または任意の他のタイプの誘引性殺虫トラップ（attracticide traps）、昆虫において不妊化させること、殺虫剤またはホルモン生成抑制剤などのいずれかによって、農業分野における昆虫の異常発生を処理するのに特に有用である。

【0030】

上述のように、本発明は、現在まで開示されてきたエミッターと比較して顕著

(12)

特表2002-520256

な効果を有し、農業疫病に対する環境的闘争において使用される信号化学物質の制御された耐久性のある放出を可能にする信号化学物質の新規なエミッターを提供する。上記した効果のうち、下記に示す効果を強調することができる：

- ・放出必要性および各信号化学物質の特性に対する適応。
- ・長い有効寿命を得ることができるという能力。
- ・その化学的性質上、農業用土中に混合されるので、汚染が発生しないこと。
- ・錠剤、顆粒、または粉末の形態で使用され得るので適用が容易であること。
- ・任意の支持体に適合させるために、様々な形状に圧縮することが可能であること。

【0031】

(実施例)

以下に、信号化学物質の支持体としてのセピオライトおよび改変されたセピオライト材料の使用、および所定の放出速度特性に対するそれらの適応について、幾つかの実施例を与える。なお、標準信号化学物質トリメドルア（tert-ブチル 4-クロロ-2-メチルシクロヘキサン-1-カルボキシレート、ミバエの誘引剤、セラティティス・カピタータ（*Ceratitis capitata*））を使用する。

【0032】

得られた様々なセピオライト支持体に吸着されたトリメドルアの放出速度特性を以下の方法により測定する。

【0033】

1. セピオライトの添着（impregnation）

粉末状のセピオライト材料にトリメドルアのジクロロメタン溶液を添加して1時間激しく攪拌し、続いてジクロロメタンを除去することによって行う。添着されたセピオライト材料を半時間攪拌することによって均質化し、その後錠剤を形成する圧縮機で圧縮する。

【0034】

2. エアレーション（aeration）およびエージング（aging）

上記錠剤を25℃、制御されたエアレーションで45日間保つ。適切な溶媒を用いたソックスレー抽出器での抽出および定性的ガスクロマトグラフィーによって、

(13)

特表2002-520256

定期的に錠剤中に残存するトリメドルアの量を測定する。放出曲線を引いて、得られたデータによって対応する速度特性を測定する。

【0035】

トリメドルアが添着されたセピオライト材料の錠剤が内部に定期的に配置されているサーモスタット付きのエアレークを使用して正確な放出速度を測定する。制御された空気流を特定時間一定の温度で循環する。空気流の循環が行われると、空気流は吸着剤のカートリッジ、一般に、トリメドルア (TML) が保持されている Sep-pak C18 を通過する。その後、カートリッジを取り外し、測定時間の間に放出されたトリメドルアの量を定量気体-液体クロマトグラフィーによって測定する。

【0036】

(実施例1)

信号化学物質トリメドルアの制御された放出のためのセピオライトにおける表面カチオンの改変

比較される放出支持体：

—セピオライト Mg (天然)

—セピオライト H Mg、25% H⁺。八面体の Mg は部分的に H⁺ に交換されている。

—セピオライト Na Mg、25% Na⁺。八面体の Mg は部分的に Na に交換されている。

【0037】

適切なカチオンを有するセピオライトの調製：

50℃で30分間1.3NのH₂SO₄を用いて処理することにより、天然セピオライトからセピオライト H Mg、25%を得、その後ろ過し、水洗した。試料の結晶度をX線回折により確認する。

室温で15分間1NのNaOHを用いて天然セピオライトを処理し、オートクレープ中、200℃で6時間処理することにより、セピオライト Na Mg、25%を得、その後ろ過および洗浄した。試料の結晶度 (70%) をX線回折により測定する。

【0038】

(14)

特表2002-520256

得られた速度特性を図2に図示する：（放出速度特性に対するカチオンの影響）。交換カチオンが Na^+ のときに、最大保持（最も好ましい放出速度特性）が得られる。セピオライトH-MgはセピオライトMgほどトリメドルアを保持しない。セピオライト1gに対してトリメドルア140mgの初期量（an initial load）および圧力 10.2T/cm^2 で圧縮された直径5mm、重量0.09gの錠剤でテストを行う。

【0039】

（実施例2）

トリメドルアの制御された放出のための吸着層の改変

与えられたトリメドルアの量について異なる比表面積を有するセピオライトを使用して、第1または第2の吸着層に吸着されたトリメドルアの割合によってトリメドルアの放出速度を制御できる。初期量としてセピオライト1gに対して420mgのTMLを使用する。

【0040】

比較される放出支持体：

— H^+ を有するセピオライトH-Mg 25%。比表面積 $400\text{m}^2/\text{g}$ 。第2層におけるTMLの割合：33%。

—セピオライトH。比表面積 $520\text{m}^2/\text{g}$ 。第2層におけるTMLの割合：13%。

【0041】

適切な表面を有するセピオライトの調製：

Hを有するセピオライトH-Mg 25%を上記の実施例の方法によって調製する。セピオライトHは、3Nの H_2SO_4 を用いる以外はセピオライトH-Mg 25%と同様に調製される。

【0042】

得られた速度特性を図3に図示する：（放出速度特性に対する吸着層の影響）。吸着表面が増大し、それにより第2層に吸着されたトリメドルアの割合が減少するほど、保持の増大が観測される。セピオライト1gに対してトリメドルア420mgの初期量および直径5mm、重量0.09gの錠剤でテストを行う。このようにして第1層および第2層における信号化学物質の比率を変化させることによって放出速度特性を調整することができる。

(15)

特表2002-520256

【0043】

(実施例3)

信号化学物質トリメドルアの制御された放出のためのセピオライトの圧縮圧力の改変

放出支持体：

ーセピオライトH Mg 25%を140mgのトリメドルアで添着し、圧力3.1および10.2T/cm²で圧縮する。このセピオライトは実施例1で説明されている。

【0044】

得られた速度特性を図4に図示する：（放出速度特性に対する圧縮圧の影響）。圧縮圧が増大すると、保持の増大が観測される。セピオライト1gに対してトリメドルア140mgの初期量および直径5mm、重量0.09gの銃剤でテストを行う。上記セピオライトを用いて得られる速度特性は適切であり、かつ長い持続時間を有することが、下記の実施例において確認される。

【0045】

(実施例4)

従来のエミッターの放出に対する、改変セピオライトのトリメドルア放出における効果（捕獲数およびエミッターの有効寿命）の比較

（穴あき容器）

比較される放出支持体：上述したセピオライトNa Mg 25%を使用する。通常のプラスチック容器を参照用として使用する。

適用方法：セピオライトにトリメドルアを配合し、タブレットを圧力2T/cm²で形成する。セピオライト銃剤の初期量はトリメドルア500mgであり、銃剤は2.9gである。容器にも500mgで配合する。接着剤が含浸された交換可能なフロアを有するイエローデルタトラップ (yellow delta traps) を使用する。トラップを1つおきの木（トラップ間の距離10m）に配置する。定期的に捕獲物を数え、エミッターを集めて研究室で抽出および定量的気体-液体クロマトグラフィによって分析する。

【0046】

比較系の放出速度特性を図5に図示する：（トリメドルア放出についての、孔

(15)

特表2002-520256

あき容器に対するセピオライトNa Mg 25%のフィールド速度特性の比較)。
より多くのはえを捕獲し、より長期間活性を維持するセピオライトNaの最も
好ましい速度特性が観測されている。セピオライトNaについては185日間の有
効寿命(有効期間)が得られる。容器は明らかにこれに劣り、有効寿命は132日
間である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 異なるタイプの原子を次の記号で表した(シリコン：・、マグネ
シウム：三角形、酸素：○、水酸基：円内に・、および結晶化水：円内に+)天
然セピオライトの化学的構造の図である。

【図2】 異なるセピオライトを次の記号で表した(セピオライトNa Mg
25%：三角形、セピオライトMg：×、およびセピオライトH Mg 25%
：四角形)実施例1によるトリメドルア放出速度特性に関するカチオンの影響を
示すグラフである。

【図3】 異なるセピオライトを次の記号で表した(セピオライトH、第2
層、13%：四角形、およびセピオライトH Mg 25%、第2層、33%：×)実
施例2によるトリメドルア放出速度特性に関する吸着層の影響を示すグラフであ
る。

【図4】 異なる圧力を次の記号で表した(圧力3.1T/cm²：四角形(対角線
が×になる形)、および圧力10.2T/cm²：ひし形(対角線が+になる形))実施
例3によるトリメドルア放出速度特性に関する圧縮圧力の影響を示すグラフであ
る。

【図5】 セピオライトNa Mgを・、容器を四角形で表した、実施例4
における従来のエミッターと比較した本発明によるセピオライトのフィールド速
度特性の比較グラフである。

(17)

特表2002-520256

【図1】

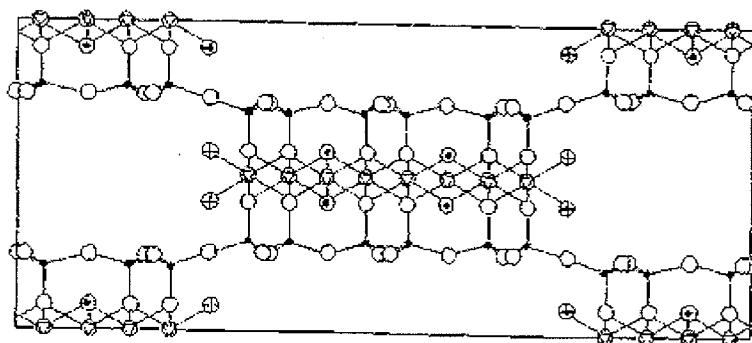


FIG. 1

【図2】

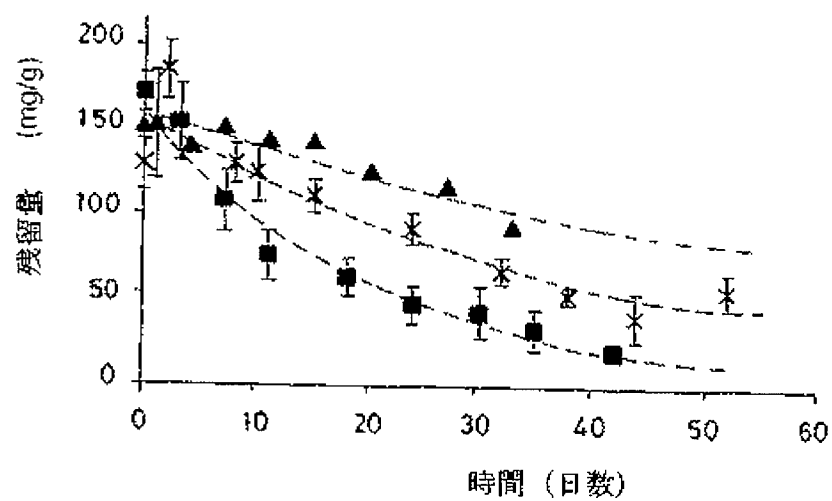


FIG. 2

(18)

特表2002-520256

【図3】

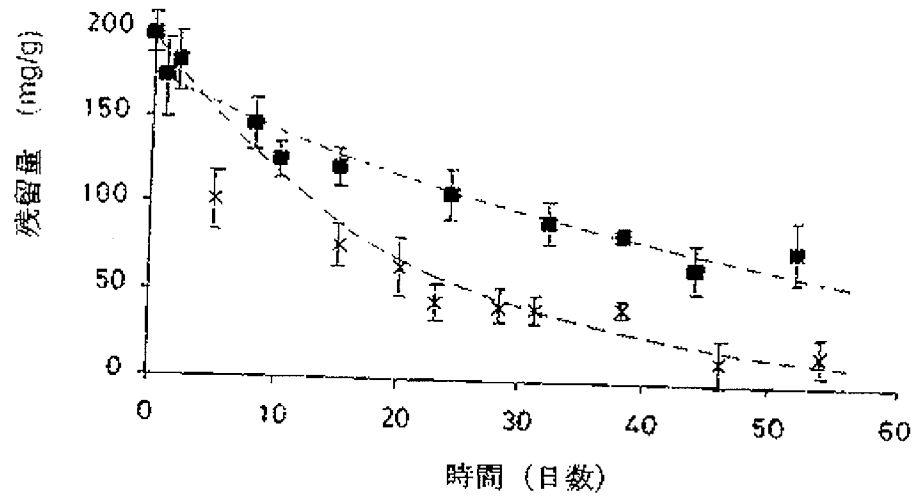


FIG.3

【図4】

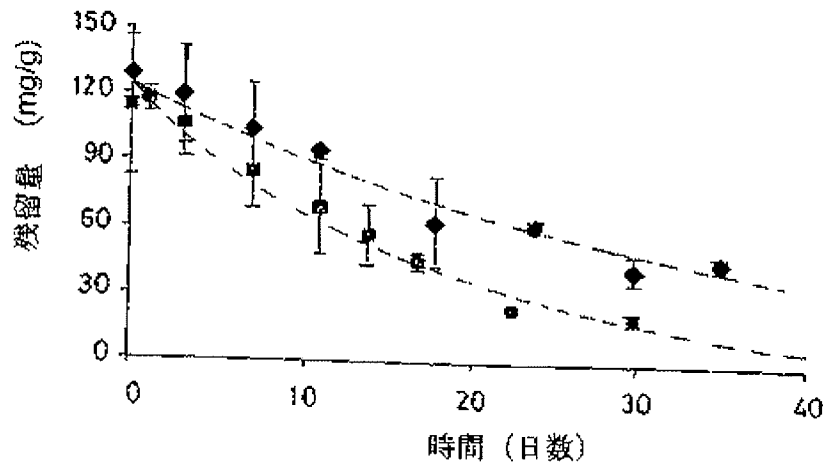
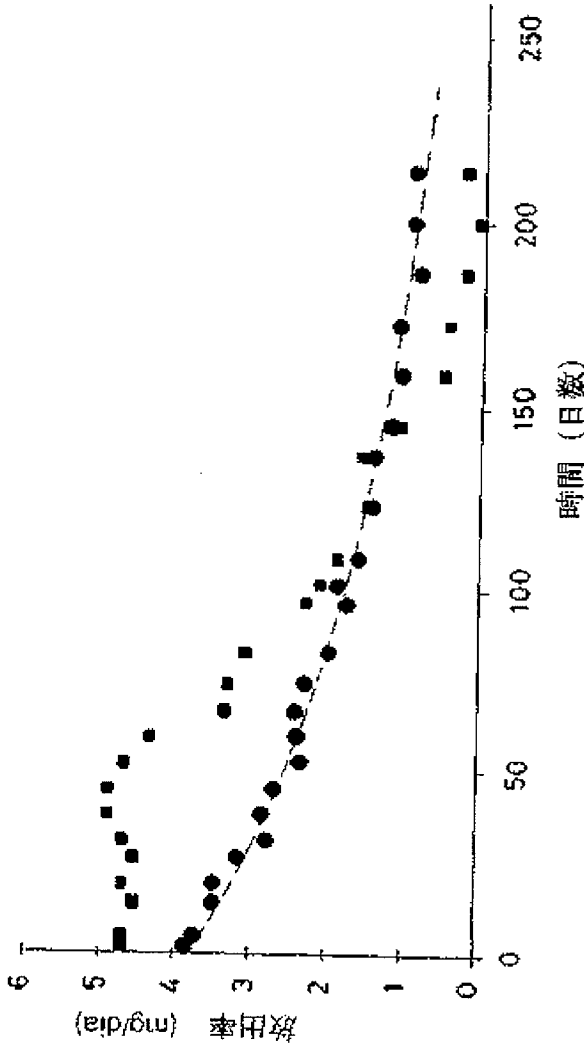


FIG.4

(19)

特表2002-520256

【図5】



(20)

特表2002-520256

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/ES 99/00217
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER ⁶ :		
IPC6 : A 01N 25/18 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC:		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC6 : A 01N		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base used, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category ⁷	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4323556 A (A.DAL-MORO et al) 06 April 1982 (06.04.82)	
A	WO 8704591 A (FERMONE CHEMICALS INC.) 13 August 1987 (13.08.87)	
A	US 5035886 A (P.M.CHAKRABARTI et al) 30 July 1991 (30.07.91)	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
⁶ Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document but published on or after the international filing date "E" document which may form a basis for a priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of earliest invention or other special reason (see specification) "O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or otherwise "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to underline the prior art or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step without this document(s) taken into account "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious in a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 October 1999 (19.10.99)		Date of mailing of the international search report 02 November 1999 (02.11.99)
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office Postmile No.		Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

(21)

特表2002-520256

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 99/00217

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4323556 A	06.04.1982	AU 64680/80 A	30.07.1981
		AU 544274B	23.05.1985
		BE 836377A	27.05.1981
		BR 8007829A	04.08.1981
		CA 1168976 A	12.06.1984
		CH 645242 A	28.09.1984
		DE 3044220A	03.09.1981
		DK 4995/80 A	24.07.1981
		DK 159181B,C	17.09.1990
		EG 14811A	30.06.1985
		FR 2475847A,B	24.07.1981
		GB 2067406A,B	30.07.1981
		IE 50671B	11.06.1986
		IL 61559 A	30.01.1981
		IN 152198A	12.11.1983
		IT 8019390 A,O	23.01.1980
		IT 1125711 A	11.06.1986
		JP 56104802 A	20.08.1981
		JP 1011001B	23.02.1989
		KE 3327 A	16.09.1983
		LJ 82960 A	04.06.1981
		NL 8006397A	17.08.1981
		SU 1314945 A	30.05.1987
		ZA 8097390 A	25.11.1981
WO 8704591 A	13.08.1987	AU 76216/87A	25.08.1987
		CN 87101769A	16.09.1987
		CN 1030957B	14.02.1996
		GR 870154A	09.06.1987
		IP 1500749T	16.03.1989
		JP 2522306B	07.08.1996
		US 4775534A	04.10.1988
US 5035886 A	30.09.1991	ZA 8700771 A	30.12.1987
		US 4957787A	18.09.1990
		US 4959208A	25.09.1990
		US 5071645A	10.12.1991

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

(22)

特表2002-520256

フロントページの続き

(72)発明者 アベリノ・コルマ・カノス
 スペイン、エー45022バレンシア、ナラン
 ホス、ウニベルシダッド・ポリテクニカ・
 デ・バレンシア、コンセホ・スベリオー
 ル・デ・インベ스티ガシオネス・シエン
 ティフィカス、インスティトゥト・デ・テ
 クノロジア・キミカ

(72)発明者 フアン・ムニョス・バリャレス
 スペイン、エー45022バレンシア、ナラン
 ホス、ウニベルシダッド・ポリテクニカ・
 デ・バレンシア、コンセホ・スベリオー
 ル・デ・インベ스티ガシオネス・シエン
 ティフィカス、インスティトゥト・デ・テ
 クノロジア・キミカ

(72)発明者 エドゥアルド・ブリモ・イユフェラ
 スペイン、エー45022バレンシア、ナラン
 ホス、ウニベルシダッド・ポリテクニカ・
 デ・バレンシア、コンセホ・スベリオー
 ル・デ・インベ스티ガシオネス・シエン
 ティフィカス、インスティトゥト・デ・テ
 クノロジア・キミカ

Fターム(参考) 4H011 AC07 BA01 BB06 BC18 BC20
 DA02 DA03